

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-185755

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-357667

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : KURASAWA TATSUHIRO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY AND BATTERY USING IT FOR POSITIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide positive electrode active materials having initial discharging capacity higher than that of the conventional active materials, and having a good cycle characteristic.

SOLUTION: Solid matter in solid containing slurry obtained by reacting a mixed solution of nickel salt and cobalt salt with an alkaline solution is water-washed, and water slurry is again obtained, then the slurry is added with alkali, aged, and mixed with an oxide to be reacted, and then the solid matter in the slurry is water-washed and dried to obtain solid matter, after that, the solid matter is mixed with a lithium compound to be baked. Alternatively, solid matter in solid containing slurry obtained by reacting a mixed solution of nickel salt and cobalt salt with an alkaline solution is water-washed, and water slurry is again obtained, then the slurry is added with alkali, aged, and mixed with an oxide to be reacted, after that, the solid matter in the slurry is water-washed and the water slurry is obtained again, then it is mixed with the lithium compound, dried and baked.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-185755

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-357667

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

(22)出願日 平成9年(1997)12月25日

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 倉沢 辰博

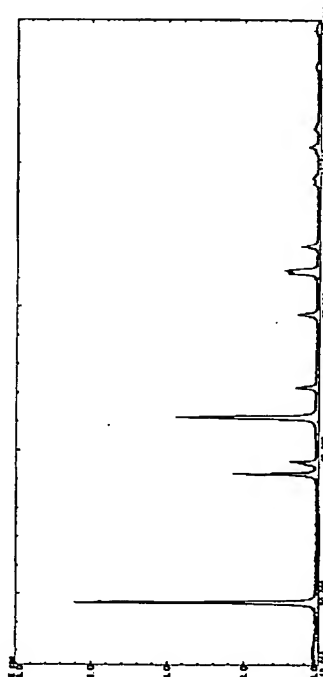
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井化学株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質とそれを正極に用いる電池

(57)【要約】

【課題】 従来提案されている正極活物質より、更に高い初期放電容量と良好なサイクル特性を有する正極活物質を提供する。

【解決手段】 ニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗、乾燥して固体を得た後、該固体とリチウム化合物を混合、焼成、又はニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、リチウム化合物と混合した後、乾燥、焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗、乾燥して固体を得た後、該固体とリチウム化合物を混合、焼成することを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

【請求項 2】 ニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、リチウム化合物と混合した後、乾燥、焼成することを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

【請求項 3】 ニッケル塩が硝酸ニッケル、コバルト塩が硝酸コバルトである請求項 1 又は 2 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 4】 ニッケルとコバルトの混合モル比が、 $Ni / (Ni + Co) < 0.92$ となるようにニッケル塩とコバルト塩を混合する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 5】 ニッケル塩、コバルト塩、アルカリ水溶液の混合時の pH が、 $7 \leq pH \leq 12$ の範囲内となるように混合する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 6】 熟成時のアルカリ濃度が 0.01 モル/L 以上である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 7】 酸化剤が過硫酸アルカリである請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 8】 酸化剤が過硫酸カリウムである請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 9】 固形分含有スラリー中のニッケルとコバルトの合計モル数に対する過硫酸アルカリのモル比が、 $0.5 \leq \text{過硫酸アルカリ} / (Ni + Co) \leq 5.0$ となるように過硫酸アルカリを混合する請求項 7 又は 8 に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 10】 スラリーに酸化剤を混合する温度が 20°C 以下である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 11】 リチウム化合物が硝酸リチウムまたは水酸化リチウムまたはそれらの混合物である請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 12】 固体とリチウム化合物の混合比が、固体中のニッケルとコバルトの合計に対するリチウム化合物中のリチウムのモル比 $Li / (Ni + Co)$ が 1.0

$0 \leq Li / (Ni + Co) \leq 1.10$ となるように混合する請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 13】 焼成温度が $500 \sim 680^\circ\text{C}$ である請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 14】 焼成時に流すガスが酸素である請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 15】 焼成時に流すガスが酸素と不活性ガスの混合ガスである請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 16】 焼成時に流すガスが二酸化炭素を除去した空気である請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 17】 請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を用いるリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム電池用正極活物質とそれを正極に用いる電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、ラップトップ型パソコン、カメラ一体型 VTR 等のポータブル機器の需要が増加している。これらの機器には、小型軽量の二次電池が不可欠である。これまで二次電池としては、主に Ni-Cd 電池や Ni 水素電池が使われてきたが、これらの電池は、小型軽量化の限界にある。

【0003】 その一方で、負極に金属リチウムやリチウムを吸蔵・脱離できる物質を用いるリチウムイオン二次電池が開発された。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて高電圧が得られるうえエネルギー密度が高いという特徴があり、これまでの電池よりも小型軽量の二次電池をつくることができる。

【0004】 携帯機器をより使いやすくするために、更なる電池の小型軽量化が求められている。現在、市販リチウムイオン二次電池の正極活物質には、放電容量が約 130mAh/g の $LiCoO_2$ が一般に用いられているが、電池の更なる小型軽量化には、正極活物質の放電容量アップが欠かせない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、 $LiCoO_2$ の電気化学的反応の電圧が高い反面、電解液分解によって充電電圧に上限があるために $LiCoO_2$ の放電容量をこれ以上アップさせることが難しいという問題がある。また、 $LiCoO_2$ の代替材料として $LiNiO_2$ が提案されているが、 $LiCoO_2$ よりも高い初期充放電容量が得られるものの、サイクル特性が悪く、数回～数十回充放電を繰り返すと、放電容量が $LiCoO_2$ と同レベルにまで低下するという問題がある。

【0006】近年、NiとCoを混合した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) が、 LiNiO_2 と LiCoO_2 の間の電池性能を有する材料として注目されている。すなわち、初期放電容量が LiCoO_2 より高く、サイクル特性が LiNiO_2 より優れる。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の合成方法は、例えば、特開平8-306360号公報では、コバルト含有のオキシ水酸化ニッケルをリチウム塩と混合し、熱処理することによりコバルト含有のニッケル酸リチウムを合成しており、その放電容量、サイクル特性等が優れていることを報告している。しかし、数十回充放電を繰り返した後の放電容量はまだ不十分であり、更なる放電容量向上が望まれている。本発明の目的は、従来提案されている正極活物質より、更に高い初期放電容量と良好なサイクル特性を有する正極活物質を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討の結果、ニッケル塩、コバルト塩、リチウム化合物とから正極活物質を製造するに際し、その製造条件を細かく制御すれば更に高い初期放電容量と良好なサイクル特性を示す正極活物質が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明はニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗、乾燥して固体を得た後、該固体とリチウム化合物を混合、焼成、又はニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液とアルカリ水溶液を反応させて得た固形分含有スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、該スラリーにアルカリを添加し、熟成した後、酸化剤を混合して反応せしめ、該スラリー中の固体を水洗した後再度水スラリーとし、リチウム化合物と混合した後、乾燥、焼成することの特徴とするリチウム電池用正極活物質とそれを正極に用いる電池に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、ニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液と水酸化アルカリ水溶液を反応させて固形分含有スラリーを得る。反応に用いるニッケル塩、コバルト塩は、硝酸塩、硫酸塩、塩化物塩などが使用可能である。硫酸イオン中の硫黄分や塩化物イオン中の塩素が正極活物質に不純物として残留する場合があることから、硝酸塩を使用するのがより好ましい。

【0010】ニッケル塩とコバルト塩は、ニッケルとコバルトの混合モル比が $\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Co}) \leq 0.92$ となるように混合することが好ましい。 $\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Co})$ が0.92を超えると、酸化剤投入後の反応が極めて遅いため好ましくない。

【0011】合成に用いるアルカリ水溶液には、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が使用できる。ニッケル塩、コバルト塩、アルカリ水溶液の混合時のpHは、 $7 \leq \text{pH} \leq 12$ の範囲内となるように混合することが好ましい。pHが7未満では、Ni、Co成分が完全に沈殿しないため、回収率を低下させるので好ましくない。また、pHが12を超えると、沈殿生成が瞬時に起きるため、反応槽内壁や攪拌羽に沈殿物が沈着するので好ましくない。混合はできるだけ均一に行うことが好ましく、攪拌やポンプ循環等を行うことが好ましい。

【0012】次に生成した固形分含有スラリー中の固体を水洗する。水洗の方法としては、濾過、遠心分離、デカンテーションと回収固形分の純水への分散を繰り返す方法など、一般的なスラリー中の固体水洗方法で行う。水洗を行わないと酸化剤の投入後の反応が極めて遅くなるので好ましくない。この理由は定かではないが、反応で生じた塩が酸化剤との反応を妨げるのではないかと推定している。

【0013】水洗スラリーを一部採取、乾燥、粉碎し、得られた粉体の粉末X線回折測定により定性分析を行ったところ、水酸化ニッケル(JCPDS No. 14-0117)、水酸化ニッケル水和物(JCPDS No. 22-0444)の回折ピークにほぼ一致した。反応系にはコバルトが含まれることから、コバルト含有水酸化ニッケル及びコバルト含有水酸化ニッケル水和物の混合物ではないかと推定している。

【0014】次に、水洗したスラリーに水酸化アルカリを加えてスラリーのpHをアルカリ性とした後、熟成する。熟成時の水酸化アルカリ濃度は0.01モル/L以上であることが好ましい。0.01モル/L未満では、熟成に極めて長時間かかるので好ましくない。熟成の温度、時間は、例えばスラリーを数時間加熱攪拌する方法や、常温で数日～数ヶ月間静置する方法などがあるが、沈殿生成時のpH条件や固形分濃度、熟成時の水酸化アルカリ濃度等の条件によって適宜選択される。

【0015】次に、スラリーに酸化剤を混合して反応を行う。酸化剤には、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム等の粉体または水溶液、もしくはオゾンガス等を使用できるが、酸化反応時間を短縮させるためには、酸化力の強い過硫酸アルカリを使用することが好ましく、過硫酸カリウムを使用することがより好ましい。スラリー中のニッケルとコバルトの合計モル数に対する過硫酸アルカリのモル比が、 $0.5 \leq \text{過硫酸アルカリ} / (\text{Ni} + \text{Co}) \leq 5.0$ となるように混合することが好ましい。

【0016】酸化剤のフィードによってスラリーは青緑～緑色から深緑、黒褐色、黒色の順に変化し、コバルト含有水酸化ニッケルの酸化反応が起きていると考えられる。酸化剤をフィードする際のスラリー温度は20℃以

下に保つことが好ましい。20℃を超えると酸化剤の一部が自己分解して、酸化反応が不十分になるので好ましくない。酸化剤を加えた後、酸化反応を完全にするため、数時間～2日程度の間、スラリーを攪拌することが好ましい。酸化剤を加えた後、スラリー中の固体の水洗を行う。水洗は前述の水洗と同様の方法で行うことができる。

【0017】次に、水洗後の固体を乾燥する。箱型乾燥機による乾燥のほか、スプレードライ、減圧乾燥、真空乾燥でも可能である。乾燥温度、乾燥時間は、固形分濃度等により適宜選択される。乾燥で得られた粉体の粉末X線回折では、 β -オキシ水酸化ニッケル(JCPDS No. 6-0141)とほぼ同じ位置に大きな回折ピークがあり、合成条件によっては γ -オキシ水酸化ニッケル(JCPDS No. 6-0075)及び β -水酸化ニッケル(JCPDS No. 14-0117)とほぼ同じ位置に小さな回折ピークが見られる。したがって、コバルト含有 β -オキシ水酸化ニッケルが主成分であり、コバルト含有 β -水酸化ニッケル、コバルト含有 γ -オキシ水酸化ニッケルが一部含まれていると考えられる。

【0018】次に、乾燥で得られた固形分とリチウム化合物を粉碎混合するが、リチウム化合物は、前記乾燥で得られた固形分に用いても、酸化剤を混合して反応せしめ、スラリー中の固体を水洗した後のいずれに用いてもよい。使用するリチウム化合物は、反応温度を低く、反応時間を短くできることから、硝酸リチウムまたは水酸化リチウムまたはそれらの混合物であることが好ましい。前記化合物はいずれも焼成温度より融点が低いので、焼成時にリチウム化合物が融解して固液反応となり、反応が進行し易くなると考えられる。

【0019】反応するリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物中のニッケルとコバルトの合計に対するリチウムのモル比 $Li/(Ni+Co)$ は、結晶構造から1が理想と考えられるが、リチウム分が一部昇華したり焼成容器に浸透するので、焼成温度や焼成時間に応じて適宜 $Li/(Ni+Co)$ 比を選択することが好ましく、 $1.00 \leq Li/(Ni+Co) \leq 1.10$ となるようにリチウム化合物を混合することが好ましい。

【0020】焼成での反応時間を短くするために、あらかじめリチウム化合物及び乾燥で得られた固形分を十分に粉碎した後混合するか、あるいは粉碎と混合を同時に行うことが好ましい。粉碎混合には、乳鉢、ボールミル、振動ミル、遊星ミル等の一般の粉碎装置が使用可能である。粉碎混合の後、粒度、混合度、焼成温度等に応じて、混合粉の造粒を行うことが好ましい。造粒方法としては、タブレットマシン等を使用した加圧成型のほか、混合粉を水に分散した後、スプレードライする方法等も可能である。

【0021】次に、得られた混合粉を焼成する。焼成温

度は、500～680℃であることが好ましい。500℃未満では反応に長時間を要する場合があります、また、680℃を超えると、前記のようにリチウムの昇華が起きて組成のずれを引き起こし、不純物生成の原因となるので好ましくない。

【0022】焼成装置は、管状炉、トンネル炉、箱型炉、レトルト炉、ロータリーキルン、プッシャー炉等が使用可能であり、ガスの吸引排気口を備えたものであることが好ましい。焼成時に流すガスは、焼成系内に発生する分解ガスを置換できればよいが、不純物の生成を抑えるために、酸素、酸素と不活性ガスの混合ガスまたは二酸化炭素を除去した空気が好ましい。

【0023】なお、焼成後の取り出し品を粉碎し粉末X線回折にて定性分析を行った結果、 $LiNiO_2$ と同じ位置にのみピークがみられたことから、 $LiNiO_2$ と同じ六方晶単相のリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物であると考えられる。以上、一連の操作を行うことにより高い初期放電容量と良好なサイクル特性を有する高放電正極活物質を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、%は特記しないかぎり重量%を表す。

実施例 1

硝酸ニッケル六水和物、硝酸コバルト六水和物をニッケルとコバルトのモル比が $Ni/(Ni+Co)=0.87$ となるように純水に溶解して得た1.0mol/L硝酸ニッケル・コバルト混合水溶液と、水酸化ナトリウムを純水に溶解して得た2.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を、400mlのジャケット付き攪拌翼付きの反応槽に充分攪拌しながら同時にフィードした。反応槽内温度が $35 \pm 2^\circ\text{C}$ かつ反応槽からオーバーフローした直後のスラリーのpHが 9.5 ± 0.5 となるようにジャケット循環温水の温度および各液のフィード速度を制御し、定常状態になってから15分後にスラリーの回収を始めた。回収したスラリーを吸引濾過し、スラリー中の固体を水洗後、水に分散して固形分濃度約4%のスラリーに調整した。

【0025】該スラリー約1Lを分取し、スラリー中の水に対する濃度が約4.5mol/LとなるようにNaOHを加えて溶解混合し、常温で12日間静置熟成した。熟成後、スラリーを反応槽に移し、冷媒浴にてスラリーを0℃に冷却後、温度を $0^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、攪拌150rpmを保ちながら3.5%過硫酸カリウム水溶液2.1Lを約12.5ml/minでフィードし、フィード終了後に0℃を保ったまま攪拌を1時間続けた後、スラリーを反応槽から取り出し、常温にて18時間静置した。該スラリーを吸引濾過し、スラリー中の固体を水洗後、90℃で16時間乾燥して固体を得た。

【0026】乾燥固体中の $(Ni+Co)$ 含有量及びCo含有量を、それぞれキレート滴定法、ICP発光分析

法により分析した結果、(Ni+Co)含有量が61.2%、Co含有量が10.9%であり、したがって、Ni含有量が50.3%と計算された。乾燥固体中のNi、Coに対するLiのモル比が $Li/(Ni+Co) = 1.02$ となるように乾燥固体4gと硝酸リチウム2.91g測りとり、窒素中にてメノウ乳鉢でよく混合した後、 $0.3t/cm^2$ で加圧成型し、 $25mm\phi \times 6mm$ の成型体を得た。

【0027】成型体を管状炉にて $0.5L/min$ 酸素気流中 $600^\circ C$ 48時間焼成し、放冷取り出し後、乳鉢で粉碎してリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物を得た。得られたリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物粉末のX線回折を図1に示す。 $LiNiO_2$ と同じ六方晶単相であり、不純物ピークは見られなかった。リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物の電池特性の試験を以下のように実施した。まず、得られた粉体25mgにアセチレンブラック、テフロンバインダーの混合粉約15mgを混合し、 $18mm\phi$ のSUS304製メッシュ(100メッシュ)上に $5t/cm^2$ で圧着後、 $200^\circ C$ で乾燥したものを正極とした。負極には金属Li箔、セパレーターにはPE製膜、電解液には $1mol/L$ の $LiPF_6$ を溶解したエチレンカーボネート：ジメ

チルカーボネート(1：2)混合溶液を用いて、アルゴン雰囲気グローブボックス中にて電池を作製した。電池試験は、 $0.5mA/cm^2$ の定電流で4.2Vまで充電し、 $0.5mA/cm^2$ の定電流で2.5Vまで放電することを繰り返し、充電容量、放電容量を調べた。試験の結果を表1に示す。

【0028】比較例1

リチウムとニッケル・コバルトのモル比 $Li/(Ni+Co)$ が1.03となるようにコバルト含有水酸化ニッケル $NiO_0.85CoO_{0.15}(OH)_2$ 5.00gと硝酸リチウム3.75gを測りとり、メノウ乳鉢にて粉碎混合した後、実施例と同様の方法で成型体を得た。成型体の焼成は、実施例と同様の方法で行った。得られたリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物の粉末X線回折を図1に示す。定性の結果、 $LiNiO_2$ 回折ピーク(JCPDS No. 09-0063)と一致し、不純物ピークが見られないことを確認した。リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物の電池試験は、実施例と同様の方法で実施した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	1サイクル		20サイクル		放電容量 保持率* (%)
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	
実施例1	223	213	200	198	93.0
比較例1	198	183	163	163	89.1

* 放電容量保持率(%) = $20\text{サイクル目の放電容量} / 1\text{サイクル目の放電容量} \times 100$

【0030】

【発明の効果】本発明のリチウム電池正極活物質は、従来の正極活物質に比べて高い初期放電容量が得られ、かつ、充放電を繰り返しても放電容量の劣化が小さく容量保持率が極めて高いので、これを正極に用いれば、サイクル劣化の少ない高エネルギー密度のリチウム電池が得

られる。

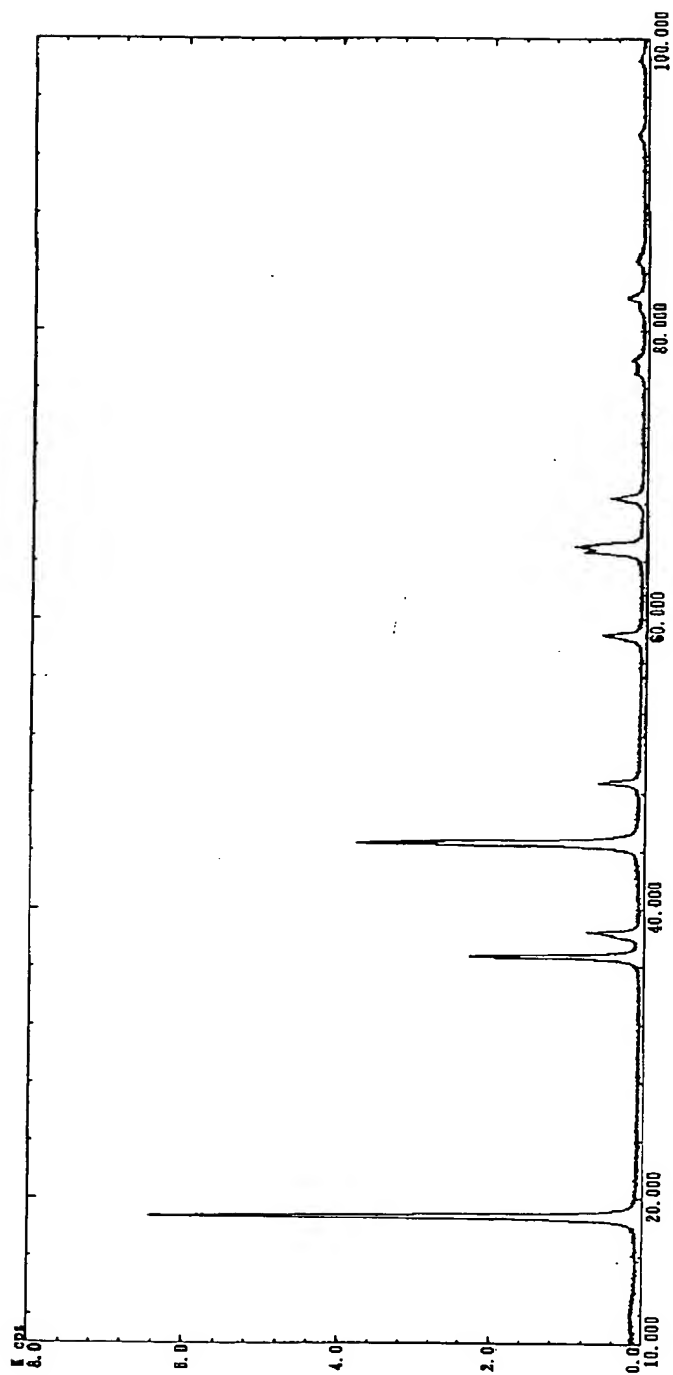
【0031】

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物のX線回折パターン

【図2】 比較例1で得られたリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物のX線回折パターン

【図 1】



【図 2】

